

Soluzioni

Sono **miscele omogenee** costituite da due o più sostanze pure, una delle quali in genere presente in maggiore quantità.

Si possono avere soluzioni di:

- Gas in Gas
- Gas in Liquidi
- Liquidi in Liquidi
- Solidi in Liquidi
- Solidi in Solidi

Si definisce **solvente** il componente presente in **maggiore quantità**. Viene invece chiamato **soluto** il componente presente in **quantità minore**.

In genere in una soluzione vi è un solo solvente, ma vi si possono trovare più di un soluto.

Le proprietà delle soluzioni sono in genere diverse dalle proprietà del solvente e del soluto analizzate separatamente.

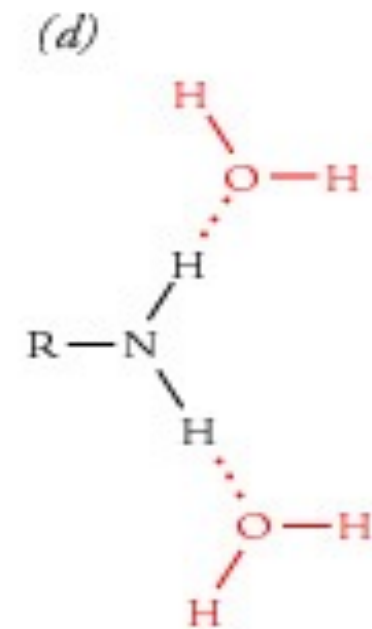
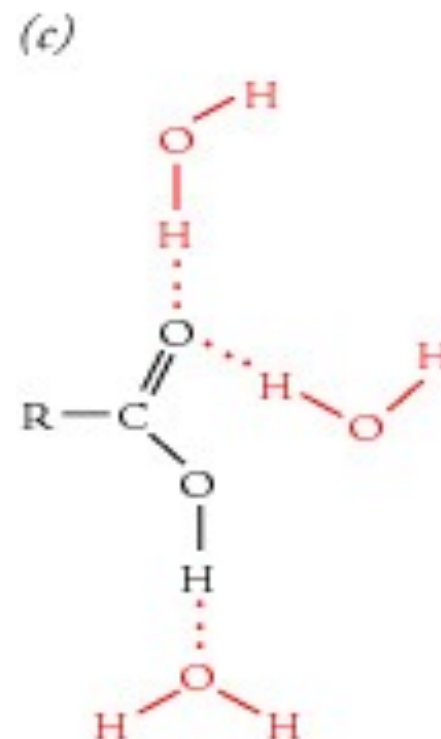
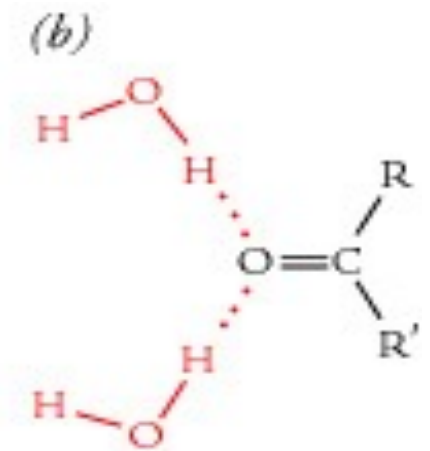
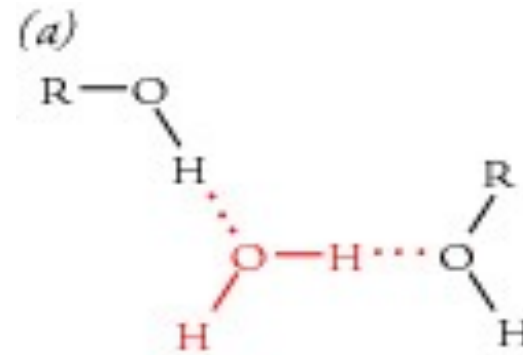
Le soluzioni si formano in seguito alle interazioni che si verificano tra le molecole di soluto e di solvente

- **Legami ad idrogeno**
- **Interazioni ioni-dipolo**
- **Interazioni tra gruppi carichi**
- **Forze di van der Waals**
- **Interazioni idrofobiche**

Nelle soluzioni acquose in cui il solvente è l'acqua, le interazioni più frequenti sono *i legami ad idrogeno* e le *interazioni ioni-dipolo*.

L'acqua è il solvente universale dei sistemi biologici.

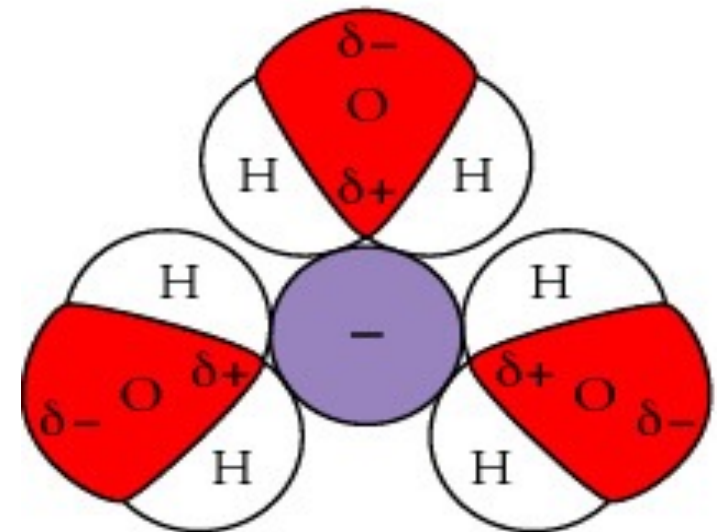
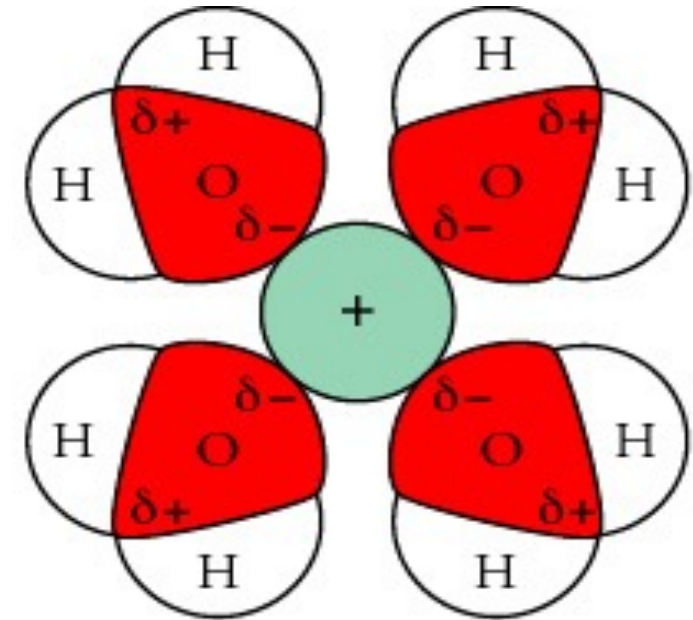
**Solubilizzazione di
sostanze covalenti
mediante formazione
di legami idrogeno tra
il solvente (acqua) ed il
soluto.**



L'acqua è un composto covalente con elevata costante dielettrica.

Solubilizzazione delle sostanze ioniche (ad es. NaCl) in ambiente acquoso mediante solvatazione degli ioni, una classica interazione ione-dipolo

Dissociazione elettrolitica.



Concentrazione delle soluzioni

La concentrazione di una soluzione esprime in maniera quantitativa la sua composizione.

La concentrazione di una soluzione si può esprimere come:

Per cento %

Molarità M

Frazione molare X

Molalità m

Normalità N

La concentrazione dei soluti nelle cellule si esprime come mM, μ M, nM, pM, fM

Il percento (%) indica quante parti di soluto sono contenute in 100 parti di soluzione.

Occorre quindi specificare se ci si riferisce al peso o al volume. Esempi:

30% (p/v) 30 gr. soluto in 100 ml soluzione

15% (v/v) 15 ml soluto in 100 ml soluzione

25% (p/p) 25 gr. soluto in 100 gr. soluzione

Le parti di soluto sono riferite alle parti di soluzione, cioè al soluto più il solvente.

La molarità di una soluzione (M) indica quante moli di soluto sono contenute in un litro di soluzione.

Si calcola dividendo il numero di moli per il volume espresso in litri della soluzione.

$$M = \frac{\text{n. moli soluto}}{\text{litri soluzione}} = \text{moli/litro}$$

**Es. una soluzione 0,5 M di acido solforico (H₂SO₄)
(p.m.r. 98) conterrà:**

0,5 moli di H₂SO₄ in un litro di soluzione

0,5 • 98 = 49 gr di H₂SO₄ in un litro di soluzione

**0,5 • 6,023 • 10²³ = 3,011 • 10²³ molecole di H₂SO₄ in
un litro di soluzione**

Proprietà delle soluzioni acquose

Proprietà indipendenti dalla natura del(i) soluto(i)

Queste proprietà dipendono esclusivamente dalla concentrazione del/i soluto/i presenti in soluzione e sono dette **proprietà colligative**:

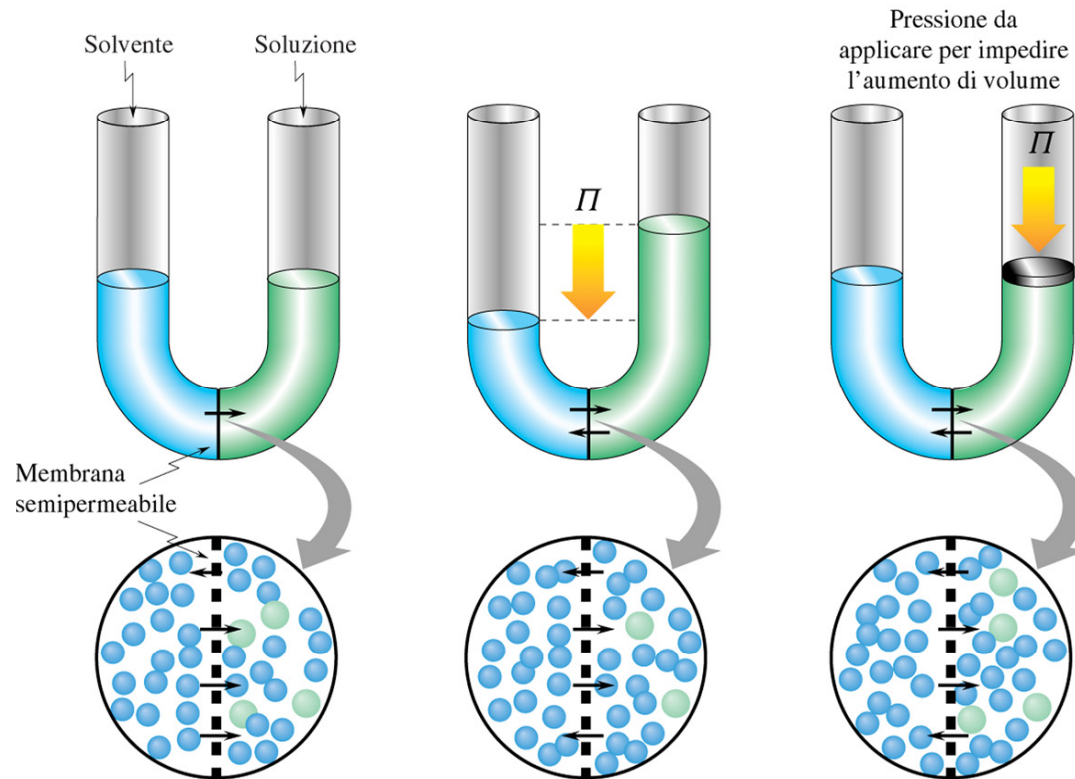
1. abbassamento della tensione di vapore;
 2. abbassamento crioscopico;
 3. innalzamento ebulloscopico;
 4. pressione osmotica.
- **Pressione osmotica: la proprietà colligativa più importante per l'aspetto bio-medico**
 - **Proprietà acido-base**

Pressione osmotica (1)

9

Osmosi: si osserva quando una membrana semipermeabile mette in contatto due soluzioni che hanno una differente concentrazione di particelle.

Questa **membrana** si lascia attraversare dal **solvente** ma **non** dal **soluto**, la cui **diffusione** risulta quindi **impedita**.



Esempio (solvente puro e soluzione):

All'**equilibrio** tra i due rami si genera un **dislivello** di pressione idrostatica, che è la **pressione osmotica** della soluzione.

L'**osmosi** si verifica anche con soluzioni a diversa concentrazione.

Pressione osmotica (2)

Pressione osmotica: pressione che bisogna esercitare sulla soluzione più concentrata per evitare il trasferimento netto di solvente (diluizione) dalla soluzione più diluita a quella più concentrata

Con l'osmosi si osserva sempre la diluizione della soluzione più concentrata)

Il tipo di membrana utilizzata diventa fondamentale nel fenomeno dell'osmosi

La pressione osmotica (π) di una soluzione di un soluto non elettrolitico si calcola:

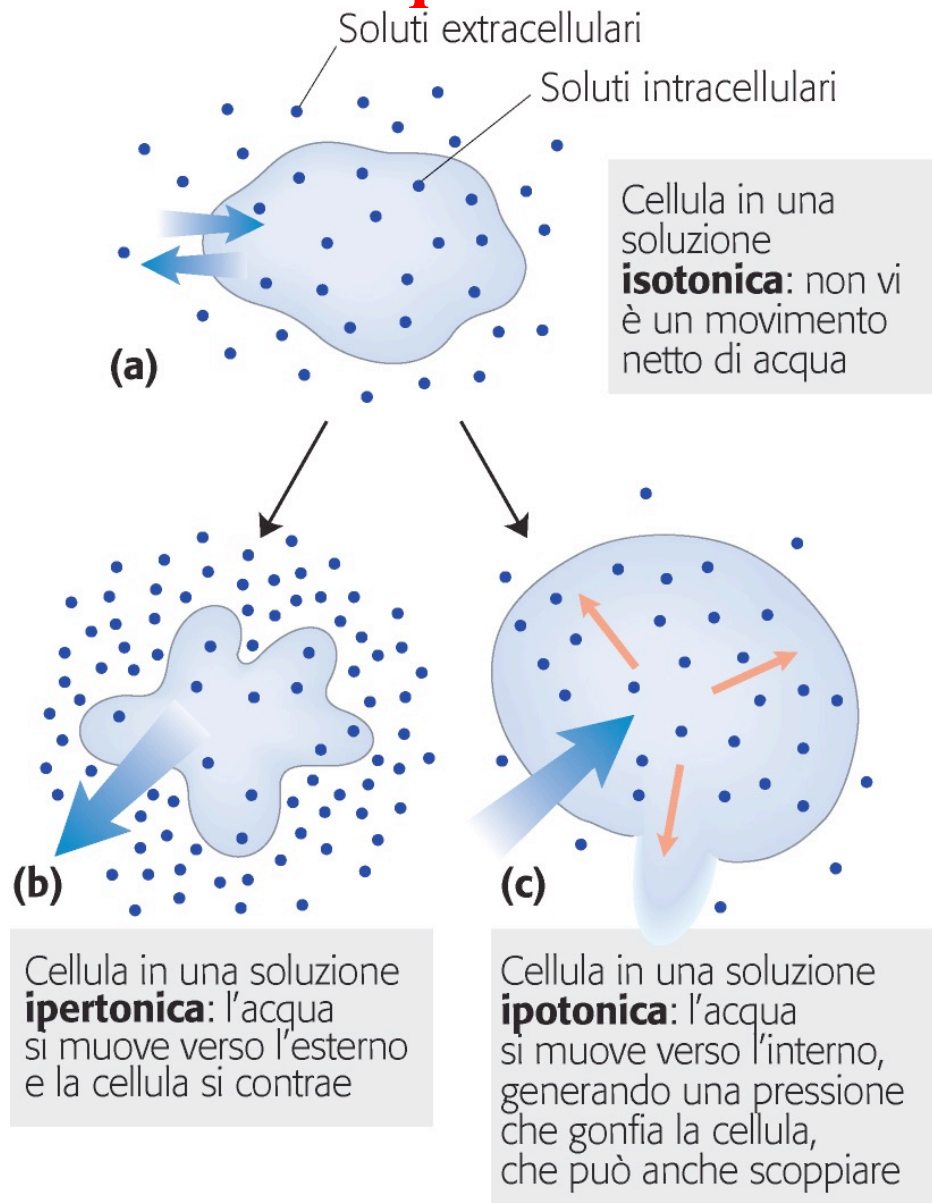
C = concentrazione della soluzione (M)

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

R = costante universale dei gas
(0,082 l•atm•mol⁻¹•K⁻¹)

T = temperatura assoluta (K)

Effetto dell'osmolarità extracellulare sul flusso dell'acqua attraverso la membrana plasmatica



Una soluzione si definisce (rispetto ad un'altra):

- **isotonica** se ha la stessa pressione osmotica;

- **ipotonica** se ha una pressione osmotica più bassa;

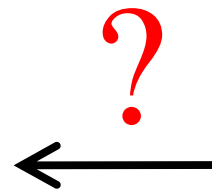
- **ipertonica** se ha una pressione osmotica più elevata

Reazioni ed equilibrio chimico

- **Nelle cellule avvengono numerose reazioni biochimiche (sintesi, degradazione, modificazione etc.)**
- **Quali sono i tipi di reazione ?**
- **Che resa hanno ?**
- **Con quale velocità avvengono ?**
- **Sono spontanee o hanno bisogno di energia ?**
- **Sono regolate ?**

Reazione

Trasformazione di in cui una generica moleca A (reagente) nella molecole B (prodotto).



Tipi di reazioni

Le reazioni sono di due tipi:

- **ossido-riduzione (trasferimento di elettroni)** reazioni in cui tra i reagenti c'è una molecola che acquista elettroni (agente ossidante e che si riduce) ed un altro che cede elettroni (agente riducente e che si ossida).
- altre (non di ossido-riduzione)

Neutralizzazione: reazione in cui reagiscono un acido con una base (detta anche di salificazione).

Sintesi: una reazione in cui si forma un composto partendo da elementi o composti più semplici; l'inverso è la decomposizione.

Sostituzione: reazione in cui due composti reagiscono scambiandosi gli parte della loro struttura.

Reazioni dal punto di vista energetico (1)

Reazione **esotermica**: la formazione dei prodotti è accompagnata da **sviluppo di calore**.



Il contenuto energetico (**entalpia, H**) dei prodotti è inferiore a quello dei reagenti.

Il calore in gioco in una reazione chimica viene definito **tonalità termica (ΔH)**.

Come per tutte le grandezze termodinamiche, ΔH si ottiene sottraendo all'entalpia dei prodotti quella dei reagenti.

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \quad \text{Reazioni esotermiche } \Delta H < 0$$

Reazioni dal punto di vista energetico (2)

16

Reazione **endotermica**: la formazione dei prodotti è accompagnata da **assorbimento di calore**.



Il contenuto energetico (entalpia, H) dei prodotti è superiore a quello dei reagenti.

La tonalità termica (ΔH) è positiva.

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Reazioni endotermiche $\Delta H > 0$

Reazioni dal punto di vista energetico (3)

17

Reazione **spontanea**: la formazione dei prodotti è prevedibile una diminuzione dell'energia libera ($\Delta G < 0$).

Reazione **non spontanea**: la formazione dei prodotti prevede un aumento dell'energia libera ($\Delta G > 0$).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \Delta S = \text{variazione di entropia}$$

L'entropia è un indice del disordine del sistema

I sistemi spontaneamente evolvono verso un maggiore disordine ($\Delta S > 0$).

Nelle reazioni biologiche si può verificare $\Delta G = 0$

Reazioni all'equilibrio

Le reazioni biochimiche con $\Delta G = 0$, sono reversibili e presentano caratteristiche di particolare importanza nelle vie metaboliche.

Legge di azione e di massa



A temperatura costante, nelle *reazioni reversibili* ($\Delta G = 0$) che tendono a *raggiungere l'equilibrio*, esiste un rapporto costante tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello delle concentrazioni dei reagenti. In questo rapporto, le concentrazioni dei componenti hanno un esponente che corrisponde al coefficiente dell'equazione di reazione.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{Costante di equilibrio}$$

Equilibrio chimico



Legge della conservazione della massa o legge di Lavoisier:

In ogni reazione chimica, la massa totale della materia non può cambiare durante la reazione bensì si trasforma

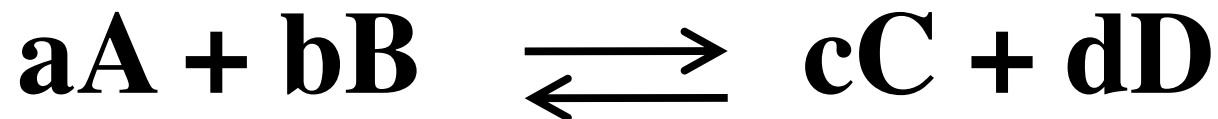
Velocità di una reazione



$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

All'equilibrio:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_e \quad \textit{Costante di equilibrio}$$



Principio di *Le Chatelier* (**equilibrio mobile**): dato un sistema in equilibrio, se si cambia un qualunque fattore che interviene nell'equilibrio, l'equilibrio stesso si sposta in modo da neutralizzare l'effetto del cambiamento.

In pratica, le concentrazioni all'equilibrio si modificano affinché il valore di K_{eq} resti costante.

Quindi, se aumenta la concentrazione dei reagenti, aumenterà quella dei prodotti e viceversa.

Se invece diminuisce la concentrazione dei prodotti, il sistema si ri-equilibrerà trasformando più reagenti per ripristinare la concentrazione di prodotti.

Acidi e basi (1)

Definizione di Arrhenius (1800)

Un acido è una sostanza capace di cedere ioni H^+



Una base è una sostanza capace di cedere ioni OH^-



Non spiega però il comportamento acido o basico di alcune sostanze, come ad es. l'ammoniaca (NH_3) che non ha gruppi OH^- ma da soluzioni basiche.

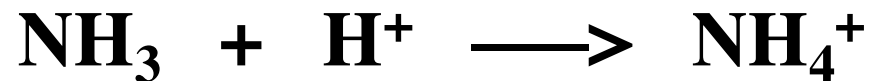
Acidi e basi (2)

Definizione di Brönsted-Lowry

Un acido è una sostanza capace di cedere ioni H⁺



Una base è una sostanza capace di acquistare ioni H⁺



Questa definizione è più generica e prevede che il comportamento acido di una sostanza può verificarsi solo in presenza di un'altra sostanza con comportamento opposto (base).

Acidi e basi: teoria di *Lewis*

Alcune reazioni hanno proprietà acido-base pur non avendo idrogeni.

Nella teoria *di Lewis*, le reazioni acido-base hanno come protagonista la messa in condivisione di una coppia di elettroni solitari.

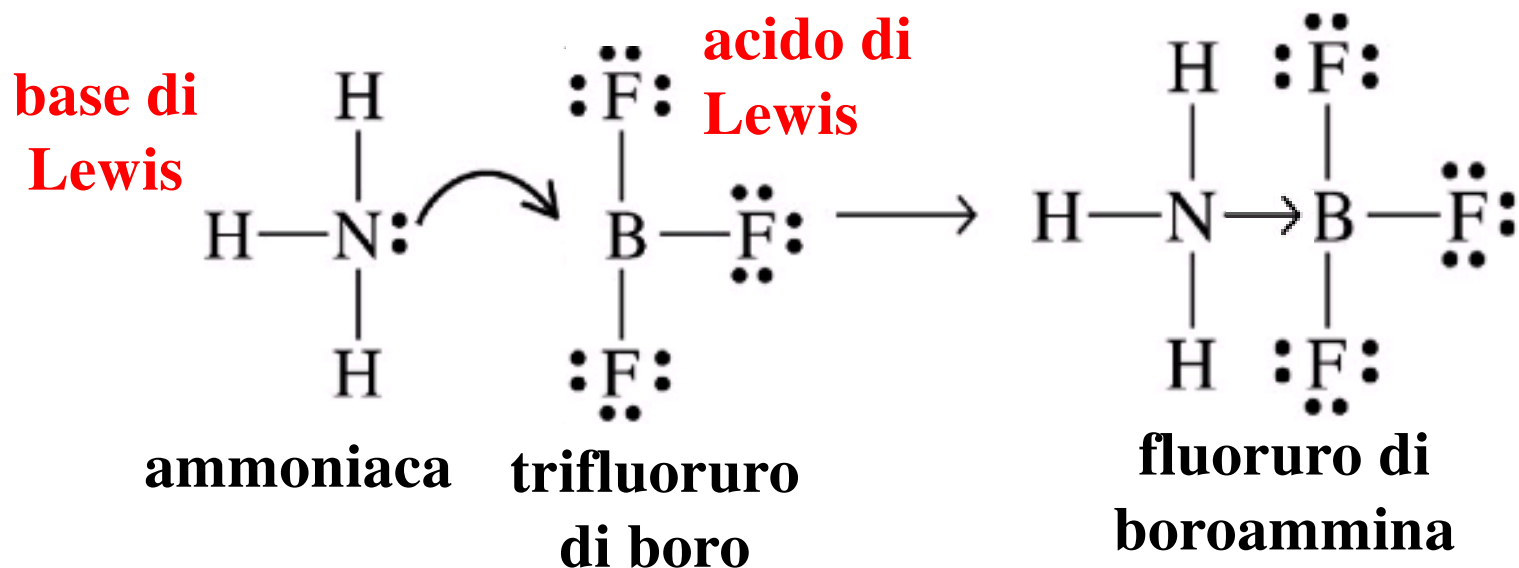
Un **acido** di Lewis è una specie capace di **accettare** una coppia di elettroni e formare un legame (dativo).

Una **base** di Lewis è una sostanza capace di **donare** una **coppia di elettroni** per formare un legame (dativo).

Tipici **acidi** di Lewis sono ioni metallici con almeno un **orbitale vuoto** a bassa energia (Ag^+ , Al^{3+} , ecc) o **specie molecolari** con **carenze elettroniche** (BF_3).

Tipici **basi** di Lewis sono sostanze che presentano atomi che hanno **coppie di elettroni disponibili** (NH_3 , H_2O , O_2^- ecc).

Non è necessario il trasferimento protonico per spiegare il comportamento acido-base: esempio NH_3BF_3 .

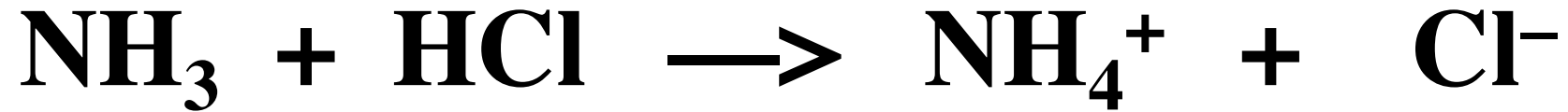


Quanto è forte un acido o una base ?

Ci sono acidi forti (HCl) ed acidi deboli (HNO₂)

Basi forti (NaOH) e basi deboli (NH₃)

Negli acidi forti l'equilibrio è spostato verso destra

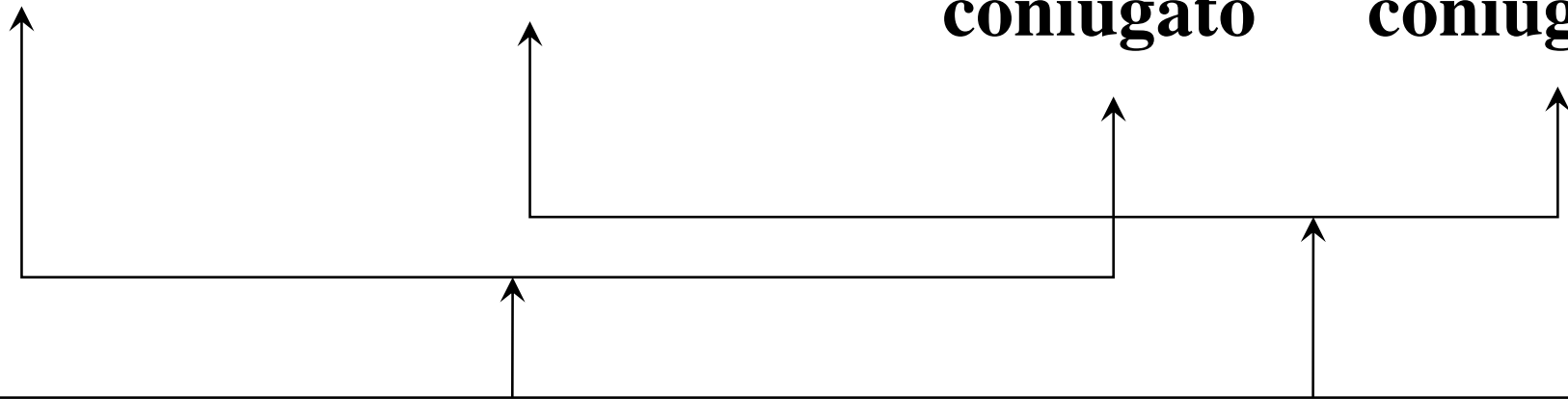


Base

Acido

**Acido
coniugato**

**Base
coniugata**



Coppia coniugata acido/base

NH_4^+ è l'acido coniugato di NH_3 (una base debole)

Cl^- è la base coniugata di HCl (un acido forte)

Comportamento dello ione idrogenosolfato HSO_4^-

HSO_4^- può comportarsi da acido e cedere un protone, in presenza di una base che lo accetta, formando l'anione solfato



HSO_4^- può comportarsi però anche da base ed acquistare un protone, in presenza di un acido che lo fornisce



Queste sostanze vengono definite anfotere.

Ionizzazione dell'acqua (1)

- Le molecole d'acqua hanno una piccola tendenza a ionizzarsi **reversibilmente**, per formare uno ione idrogeno (protone, H^+) ed uno ione ossidrile (OH^-), secondo l'equilibrio:



E' possibile esprimere quantitativamente la ionizzazione dell'acqua ?

Ionizzazione dell'acqua (2)

31



Si può calcolare che nell'acqua pura è dissociata
1 molecola ogni circa 500 milioni di molecole.

La concentrazione di acqua all'equilibrio può essere considerata quella totale, per cui l'equazione può essere scritta come segue:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[55,5 \text{ M}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

A 25° C, [H₂O] = 55,5 M
Concentrazione dell'acqua
nell'acqua pura

$$K_{\text{eq}} \cdot 55,5 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} = K_w$$

K_w = Prodotto ionico dell'acqua

In una qualsiasi soluzione acquosa, il prodotto tra la concentrazione degli ioni H^+ per la concentrazione degli ioni OH^- è costante. **A 25°C tale prodotto vale $1,0 \cdot 10^{-14} \text{M}^2$.**

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$$

In queste condizioni ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) la soluzione viene definita neutra indipendentemente dalla temperatura. **A 25°C queste concentrazioni sono pari a $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$.**

pH (1)

La concentrazione totale di ioni H⁺ generati da qualsiasi fonte è misurabile sperimentalmente ed è espressa dal valore del pH (potenziale idrogeno)

Si definisce pH il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni H⁺.

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

pH (2)

Se invece $[H^+] > [OH^-]$ la soluzione viene definita acida. A $25^\circ C$, una soluzione acida presenta una concentrazione di ioni H^+ maggiore di $1 \cdot 10^{-7} M$.

Viceversa, se $[OH^-] > [H^+]$ la soluzione viene definita basica. A $25^\circ C$ una soluzione basica presenta una concentrazione di ioni $[OH^-]$ maggiore di $1 \cdot 10^{-7} M$.

Una soluzione acquosa con:

pH < 7,0 è acida

pH > 7,0 è basica

pH = 7,0 è neutra

La costante di dissociazione (K_a)

Le costanti d'equilibrio per le reazioni di ionizzazione sono chiamate **costanti di ionizzazione o costanti di dissociazione acide (K_a)**

La forza di un acido può essere ottenuta dal valore della sua costante di dissociazione



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Per valori di K_a superiori a $1,0 \cdot 10^{-3}$ l'acido è forte.

Se un acido è debole la sua base coniugata è forte.

Meccanismi di tamponamento delle variazioni di pH nei sistemi biologici

36

Metabolismo cellulare  Trasformazioni chimiche

- **Alcune molecole che agiscono da acidi ed altre molecole da basi**

Si verificheranno variazioni nel valore del pH nella cellula ?

Il pH influenza la struttura e l'attività delle macromolecole biologiche, ad es. gli enzimi

Sistemi tampone

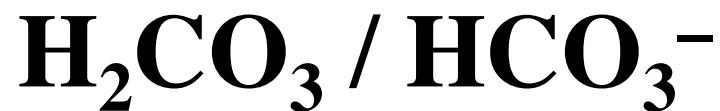
37

Soluzioni capaci di mantenere invariato il valore di pH in seguito all'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti.

Sono costituite da:

- **Un acido debole in presenza della sua base coniugata.**
- **Una base debole in presenza del suo acido coniugato.**

Acido carbonico/idrogenocarbonato:



- **L'elettrolita debole può anche essere uno ione.**

Diidrogenofosfato/idrogenofosfato



idrogenofosfato/fosfato



Sistemi tampone fisiologici

- **Acido carbonico/idrogenocarbonato**



- **diidrogenofosfato/idrogenofosfato**



- **Proteina/proteinato**

Emoglobina/emoglobinato ($\text{p}K_{\text{a}} = 5,4 - 9,4$)

Il sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ è un sistema aperto in quanto la concentrazione di H_2CO_3 viene regolata a livello polmonare con la respirazione

